Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und

Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

**Band:** 27 (1936)

**Heft:** 1-2

**Artikel:** Ueber den Zitronensäuregehalt des Weines

Autor: Mohler, H.

**DOI:** https://doi.org/10.5169/seals-983289

#### Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

#### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

#### Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

**Download PDF:** 12.12.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

## Ueber den Zitronensäuregehalt des Weines.

Von Dr. H. MOHLER.\*)

(Mitteilungen aus dem Chemischen Laboratorium der Stadt Zürich.)

Im Zusammenhang mit der Kunstweinaffäre Zürich-Lugano, der die Fabrikation von mehreren Millionen Liter Kunstwein zugrunde liegt, waren verschiedene Fragen der Weinchemie, worüber später noch ausführlich berichtet wird, einer besondern Prüfung zu unterziehen. Hier soll zunächst die Zitronensäure besprochen werden, die der Frage wegen, ob sie als normaler Weinbestandteil aufzufassen oder ob aus dem positiven Ausfall der Zitronensäurereaktion ohne weiteres auf einen künstlichen Zusatz zu schliessen sei, näher studiert wurde. Die Ansichten hierüber gingen lange Zeit auseinander.

#### Literaturübersicht.

1884 schrieb E. Borgmann<sup>1</sup>), dass Zitronensäure im Wein nur in äusserst geringen Mengen, ungefähr 0,003 g in 100 cm³ vorkomme. In der zweiten Auflage seines Buches schrieb derselbe Autor<sup>2</sup>) im Jahre 1898, dass Zitronensäure im Wein sich stets höchstens in geringer Menge vorfinde und der sichere Nachweis erheblicher Mengen bestimmt Anlass zur Beanstandung gebe.

K. Windisch<sup>3</sup>) vertrat 1896 die Auffassung, dass nicht abgeklärt sei, ob Zitronensäure als normaler Weinbestandteil aufzufassen sei. Nach M. Barth<sup>4</sup>) komme die Zitronensäure nur in geringer Menge, nach H. von der Lippe<sup>5</sup>) nur sehr selten im Naturwein vor. J. Bersch<sup>6</sup>) halte das Vorkommen von Zitronensäure in reinen Weinen für fraglich. A. von Babo<sup>7</sup>) erkläre, dass sie nur durch künstlichen Zusatz in den Wein gelange. K. Windisch war keine Originalabhandlung bekannt geworden, in welcher der Nachweis der Zitronensäure im unversetzten Wein mit Sicherheit erfolgt wäre. Jedenfalls könne sie nur in äusserst geringen Mengen vorkommen; der Nachweis grösserer Mengen lasse mit Sicherheit auf eine Verfälschung des Weines schliessen. Die Verfahren zur Bestimmung der Zitronensäure seien mangelhaft, sodass Zitronensäure leicht irrtümlich gefunden werden könne. Die Zitronensäure werde bisweilen in reinem, kristallisiertem Zustand dem Wein

<sup>\*)</sup> Auszugsweise vorgetragen in der 79. Sitzung des Verbandes der Kantons- und Stadtchemiker, am 5. April 1935 in Neuenburg.

<sup>1)</sup> Anleitung zur chemischen Analyse des Weines. 1894, S. 142.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) do. 1898, S. 172.

<sup>3)</sup> Die chemische Untersuchung und Beurteilung des Weines. 1896, S. 287.

<sup>4)</sup> Die Weinanalyse. 1884, S. 55.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>) Die Weinbereitung und die Kellerwirtschaft. 1894, S. 120.

<sup>6)</sup> Die Praxis der Weinbereitung. 1889, S. 180.

<sup>7)</sup> Handbuch des Weinbaus und der Kellerwirtschaft. II. Bd., 1883, S. 617.

an Stelle von Weinsäure zugesetzt. Auch zitronensäurehaltige Substanzen, namentlich Tamarindenmus werde als Zusatz zum Wein benützt\*).

1899 wurde von R. Kunz<sup>8</sup>) auf als «Weinkomposition», «Weinsubstanz», «Weinessenz» usw. bezeichnete Substanzen hingewiesen, die ausser den gewöhnlich darin vorkommenden Bestandteilen Weinsäure und grosse Mengen von Zitronensäure enthielten. Da diese Präparate wohl kaum ausschliesslich zur Bereitung von Kunstwein verwendet wurden, sondern auch der Verfälschung von Naturweinen dienten, schenkte R. Kunz dem Vorkommen von Zitronensäure im Wein grössere Aufmerksamkeit und fand besonders in aus Italien nach Oesterreich eingeführten Weinen Zitronensäure in grösseren Mengen. Er regte daher schon für jene Zeit an, jeden Wein auf Zitronensäure, «die bekanntlich kein normaler Bestandteil des Weines ist», zu untersuchen.

Die Ansicht, dass Zitronensäure kein normaler Bestandteil des Weines sei, vertrat noch 1904 *L. Robin* <sup>9</sup>). Zitronensäure werde jedoch vorgeschlagen zur Verbesserung der Farbe von Rotwein und zur Haltbarmachung von Weisswein. Der positive Nachweis der Zitronensäure lasse aber auch die Möglichkeit eines Zusatzes von Maulbeer- und Heidelbeersaft, die Zitronensäure enthalten, offen.

1908 veröffentlichte A. Hubert<sup>10</sup>) eine Arbeit, worin er mitteilt, bei allen von ihm viele Jahre hindurch ausgeführten Untersuchungen von Weinen Zitronensäure angetroffen zu haben. Er halte deshalb diese Säure für einen normalen Bestandteil des Weines. Die Zitronensäure werde nachgewiesen nach dem Verfahren von Denigès (Ueberführen der Zitronensäure in das Quecksilbersalz der Acetondicarbonsäure).

H. Astruc<sup>11</sup>) fand gleichfalls in verschiedenen Naturweinen von nachweisbar unverfälschter Beschaffenheit Zitronensäure. Das bei ältern Weinen beobachtete Verschwinden der Zitronensäure führte er auf die Tätigkeit von Mikroorganismen zurück. Seines Erachtens sollte Zitronensäure im Wein bis zum Gehalt von 0,5 g im Liter geduldet werden.

G. Denigès<sup>12</sup>) wandte sich kurz darauf gegen die Arbeiten von Hubert und Astruc mit der Erklärung, dass er schon im Jahre 1908 auf das Vorkommen von geringen Mengen Zitronensäure in allen Weinen (0,05 bis 0,06 g im Liter) und auf das Zerstören der Zitronensäure in ältern Weinen durch die Wirkung von Mikroorganismen hingewiesen habe.

Kurz darauf gab E.  $Dupont^{13}$ ) die Versuche über 78 Weine verschiedener Herkunft, in denen meist ein Körper mit positiver Denigès-

<sup>\*)</sup> Die Auffassung von K. Windisch wurde in das Werk von J. König, «Die menschlichen Nahrungs- und Genussmittel», 1904, Bd. II, S. 1287, übernommen.

<sup>8)</sup> Z. U. N. G. 2, 692, 1899.

<sup>9)</sup> Annal. chim. analyt. 9, 453, 1904; nach Z. U. N. G. 11, 42, 1906.

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup>) » » 13, 139, 1908; » » 17, 217, 1909.

<sup>12) » » 13, 226, 1908; » » 17, 218, 1909.</sup> 

<sup>&</sup>lt;sup>13</sup>) » » **13**, 338, 1908; » » **18**, 571, 1909.

Reaktion vorhanden sei, der aber in normalen Weinen früher oder später verschwinde, bekannt. Die widerstreitenden Angaben über Zitronensäure im Wein seien auf diese Tatsache zurückzuführen. Die vielfach angenommene konservierende Wirkung der Zitronensäure im Wein bestehe nicht.

1910 wurde in der 4. Auflage des Werkes von A. von Babo und E. Mach «Handbuch des Weinbaues und der Kellerwirtschaft» <sup>14</sup>) erneut der Standpunkt vertreten, dass Zitronensäure im Wein (und auch in der Traube) nicht vorkomme und bei ihrem Auffinden im Wein mit Bestimmtheit auf einen künstlichen Zitronensäurezusatz geschlossen werden könne.

Noch 1912 wurde von J. Mayrhofer 15) die Behauptung der französischen und italienischen Weinchemiker, dass Zitronensäure zu den normalen Weinbestandteilen gehöre, als nicht bewiesen bezeichnet. Vielmehr hätten zahlreiche Prüfungen junger und alter Weine, selbst gepresster Weinmoste und der daraus erhaltenen Weine keinen Anhaltspunkt für die Anwesenheit von Zitronensäure ergeben. Die Frage, ob sie vielleicht in Mengen unter 0,5 g im Liter im Wein oder im Most vorkomme, lasse sich nach den zur Verfügung stehenden Mitteln nicht eindeutig entscheiden.

1914 berichteten jedoch *Blarez*, *Denigès* und *Gayon* <sup>16</sup>) über eine ganze Reihe von Weinproben, in denen nach dem Verfahren von *Denigès* einwandfrei Zitronensäure nachgewiesen werden konnte. Weine aus der Gegend von Sauternes, zum Teil alte in Flaschen, zum Teil neue in Fässern gaben Spuren bis 0,45 g Zitronensäure im Liter.

Aus edelfaulen Trauben anderer Gegenden wie Montbazillac, l'Anjou, sowie in Rheinweinen fanden sie 0 bis 0,30 g Zitronensäure im Liter.

In einer Reihe von Weinen wurde die Zitronensäure vor und nach der Gärung bestimmt. Vor der Gärung wurden 0,12 bis 0,70 und nach der Gärung 0,08 bis 0,65 g Zitronensäure im Liter erhalten, wobei die höchsten Werte bei Weinen aus edelfaulen Trauben ermittelt wurden.

Im gleichen Jahre berichtete G. Lopriore <sup>17</sup>) über Versuche aus Italien, bei denen nach verschiedenen Verfahren in mehreren selbst hergestellten Weinen in allen Fällen einwandfrei Zitronensäure nachgewiesen werden konnte.

Ebenfalls 1914 gab R. Kunz<sup>18</sup>) seine Versuche mit der Stahreschen Zitronensäurereaktion, die auf der Ueberführung der Zitronensäure in Pentabromaceton beruht, bekannt. Nach diesem Verfahren soll 0,02 g Zitronensäure in 100 cm<sup>3</sup> Wein ausreichend genau bestimmt werden können, ebenso ein Gehalt von 0,4 g in 100 cm<sup>3</sup>. Nach seinen Versuchen überschreitet der natürliche Zitronensäuregehalt in Naturweinen den Wert von 0,008 g in 100 cm<sup>3</sup> nicht. In Weinmosten fand er nie Zitronensäure. Auf Grund dieses

<sup>14)</sup> II. Bd., S. 629.

<sup>15)</sup> Archiv f. Chem. u. Mikrosk. 5, 73, 1912; nach Z. U. N. G. 28, 116, 1914.

<sup>&</sup>lt;sup>16</sup>) Annal. des Falsific. 7, 9, 1914, nach Z. U. N. G. 33, 275, 1917.

<sup>17)</sup> Staz. sperim. agrar. ital. 47, 431, 1914; nach Z. U. N. G. 33, 460, 1917.

<sup>&</sup>lt;sup>18</sup>) Archiv f. Chem. u. Mikrosk. 1914, S. 285; Z. anal. Chem. 54, 126, 1915.

Befundes und der von ihm gemachten Feststellung, dass Presshefe unter gewissen Umständen Zitronensäure enthält, kommt er zum Schluss, dass auch im Wein die Zitronensäure ein Stoffwechselprodukt der Hefe darstelle, das wahrscheinlich aus dem Glykogen sich bilde.

1915 wurden von F. Schaffer und E. Gury 19) Versuche über Schweizerweine mitgeteilt. Von 17 Statistikweinen aus dem Kanton Wallis gaben 11 keine Reaktion nach Denigès, 4 eine leichte Trübung und 2 ergaben Niederschläge, die einem Zitronensäuregehalt von 0,15 bzw. 0,17 Promille entsprechen. In einem spanischen Weisswein wurden von den gleichen Autoren 0,30 Promille und in einem Kalabreser Rotwein sogar 1,43 Promille Zitronensäure gefunden. Hinsichtlich der letztern beiden Weine lag allerdings keine Garantie vor, dass Zitronensäurezusätze nicht stattgefunden hätten.

Ebenfalls im Jahre 1915 berichtete *H. Kreis* <sup>20</sup>) über 36 Schweizerweine, wovon 13 nach der Methode von Denigès als zitronensäurefrei sich erwiesen und die übrigen Zitronensäuremengen enthielten, die bei 18 Weinen zwischen 0,1 bis 0,2 und bei 3 Weinen zwischen 0,2 bis 0,5 Promille sich bewegten.

1923 untersuchte C. F. Muttelet <sup>21</sup>) nach einem modifizierten Denigès-Verfahren 21 Proben französischer Weinmoste und fand in 17 Mosten Zitronensäure in Mengen von 0,050 bis 0,276 g im Liter; eine mit Botrytis einerea befallene Probe enthielt sogar 0,636 g im Liter.

1926 berichtete S. Galanos<sup>22</sup>) über griechische Weine. Er fand in 11 Proben verschiedener Herkunft 0,036 bis 0,418 g Zitronensäure im Liter.

Ohne auf die Kontroversen erschöpfend einzugehen, sei neben der Arbeit von C. von der Heide 23) auf eine sehr kritische und gründliche Studie von O. Reichard 24) deshalb hingewiesen, weil das Chemische Laboratorium der Stadt Zürich nach dessen nur unwesentlich abgeänderter Methode arbeitet. O. Reichard beleuchtet in seiner Studie besonders die wegen ihrer leichten Ausführbarkeit und grossen Empfindlichkeit in der Weinchemie vielfach angewandte Methode von Denigès und bemerkt, dass zwar kein im Wein normal vorkommender Stoff bekannt sei, der ausser der Zitronensäure ebenfalls Acetondicarbonsäure bilde. Gleichwohl stehe fest, dass bei den üblichen Bedingungen Aepfelsäure und nicht näher bekannte Substanzen der Tresterweine mit den bei der Denigès-Reaktion angewandten Quecksilbersalzen Acetondicarbonsäure vortäuschende weisse Trübungen bilden. Gerade dieser Umstand schränke die Beweiskraft der Denigès-Reaktion ein. Trotzdem

<sup>&</sup>lt;sup>19</sup>) Diese Zeitschr. 6, 247, 1915.

<sup>&</sup>lt;sup>20</sup>) do. 6, 228, 1915.

<sup>&</sup>lt;sup>21</sup>) Annal. des Falsific. 16, 392, 1923; nach Z. U. L. 54, 467, 1927.

<sup>&</sup>lt;sup>22</sup>) Z. U. L. 51, 217, 1926.

<sup>&</sup>lt;sup>23</sup>) Beiträge zum Nachweis der Zitronensäure in Wein und Most. Festschrift zum 50jährigen Jubiläum der Lehranstalt Geisenheim.

<sup>&</sup>lt;sup>24</sup>) Z. U. L. 51, 274, 1926.

ist diese Reaktion besonders als Voruntersuchung sehr wertvoll. Bei negativem Ausfall der Prüfung ist die Frage, ob Zitronensäure vorhanden ist, mit Bestimmtheit zu verneinen, bei positivem ist die Möglichkeit hiefür gegeben. Der endgültige Beweis kann durch nähere Untersuchung des Quecksilbersalzes oder durch eine andere Methode erbracht werden. O. Reichard wendet hierzu die Stahresche Reaktion, die auf dem bereits erwähnten Verhalten der aus Zitronensäure entstehenden Acetondicarbonsäure gegenüber Brom beruht, an. Dieses Verhalten ist derart charakteristisch, dass damit ein empfindlicher Nachweis der Zitronensäure namentlich gegenüber anderen Pflanzensäuren gegeben ist.

Auf die Untersuchungstechnik soll später eingetreten werden. Hier sei lediglich hervorgehoben, dass schon vor O. Reichard, wie bereits bemerkt, R. Kunz<sup>25</sup>) (1914) und C. von der Heide<sup>26</sup>) (1921) auf die grossen Vorteile der Stahreschen Reaktion hingewiesen haben. C. von der Heide stellte an 9 einwandfreien Weinen aus den Lagen der Staatlichen Lehranstalt Geisenheim Zitronensäurewerte von 0,085 bis 0,164 Promille fest.

O. Reichard versäumte nicht, auf Grund seiner Erfahrungen auf den Umstand hinzuweisen, dass die in der Literatur niedergelegten Untersuchungsergebnisse über das Vorkommen von Zitronensäure in Traubenmost und Wein mangelhaft seien. Ihre Beweiskraft sei erheblich dadurch abgeschwächt, dass sie nicht einheitlich nach einer anerkannt zuverlässigen Methode gewonnen wurden, sondern meist nach solchen, die heute nicht mehr als einwandfrei und sicher gelten können.

Kurz darauf veröffentlichte O. Reichard<sup>27</sup>) eine Arbeit über den Zitronensäuregehalt von 1925er Pfalzweinen. Die Zitronensäure wurde nach dem Stahre-, Kunz-, von-der-Heide-Verfahren bestimmt und als Zitronensäure mit Kristallwasser berechnet.

Er ermittelte in Weissweinen 0 bis 0,35, in Rotweinen 0 bis 0,10 und in mit Zuckerwasser gestreckten Weinen, die wie die übrigen Produkte deutscher Herkunft waren, 0,06 bis 0,42 g Zitronensäure im Liter.

1927 berichteten A. Heiduschka und C. Pyriki<sup>28</sup>), dass sie in 1926er sächsischen Mosten und Weinen nach dem von O. Reichard beschriebenen Stahre-, Kunz-, von-der-Heide-Zitronensäureverfahren Werte von 0,13 bis 0,22 g im Liter gefunden hatten. In einer andern Gruppe von sächsischen Weinen aus den Jahren 1923 bis 1925 fanden sie teils Weine ohne Zitronensäure, teils solche mit Spuren, teils Weine mit 0,05 bis 0,22 g Zitronensäure im Liter. In 15 Einfuhrweinen ermittelten sie folgende Werte:

<sup>25)</sup> l. c.

<sup>&</sup>lt;sup>26</sup>) 1. c.

<sup>&</sup>lt;sup>27</sup>) Z. U. L. **52**, 318, 1926.

<sup>28)</sup> Z. U. L. 54, 466, 1927.

Nr.	Weinart	Land	Zitronensäure g i. L
1.	1921er Erlauer Burgunder	Ungarn	0,09
2.	Roter Tischwein	Italien	0,04
3.	Madeira	Madeira	Spuren
4.	Portwein	Oporto	0,17
5.	1924er Muskateller	Griechenland	0,24
6.	Cherry	Spanien	0,23
7.	Tokayer	Ungarn	0,22
8.	1923er Tokayer	Ungarn	0,27
9.	Ruster	Ungarn	0,20
10.	1923er weisser Porto	Frankreich	0,04
11.	1924er roter Porto	Frankreich	0,20
12.	Samos	Griechenland	0,03
13.	Rotwein	Frankreich	0,88
14.	Weisswein	Frankreich	0,22
15.	Malaga	Spanien	0,05
12. 13. 14.	Samos Rotwein Weisswein	Griechenland Frankreich Frankreich	0,03 0,88 0,22

Dieselben Autoren überprüften ferner die Angaben von R. Kunz<sup>29</sup>), wonach Weinhefe bei der Gärung Zitronensäure geben könne, und fanden, dass Reinzuchtweinhefen weder Zitronensäure bilden noch verbrauchen. Die Frage, inwieweit andere Mikroorganismen der Gärungsflora dafür in Frage kommen, lassen die Autoren offen. Derartige Prozesse scheinen jedoch niemals im Vordergrund zu stehen.

Die Versuche von A. Heiduschka und C. Pyriki bestätigen die Beobachtungen von O. Reichard, dass Zitronensäure, wenn auch in kleinen Mengen, als natürlicher Bestandteil in Most und Wein vorkommt.

Später berichten A. Heiduschka und C. Pyriki<sup>30</sup>) über den Zitronensäuregehalt der Trauben in verschiedenen Reifestadien. Sie fanden auch in unreifen Trauben Zitronensäure, und zwar in Mengen von 0,040 bis 0,199 g im kg Trauben. Während der Entwicklung der Trauben vom unreifen zum vollreifen Stadium, in dem der Rückgang der titrierbaren Säure feststellbar ist, bleibt der Zitronensäuregehalt im allgemeinen nahezu unverändert.

In 1928er Weinmosten Sachsens stellten sie Zitronensäuremengen von 0,055 bis 0,225 g im Liter fest. Die Stahre-, Kunz-, von-der-Heide-Methode wurde auch in diesen Fällen angewandt und als brauchbar befunden. Die Werte erscheinen jedoch als etwas zu niedrig. Heiduschka und Pyriki schlagen daher einen Korrektionszuschlag von 0,030 g je Liter vor.

1931 berichtete C. Wilhelm<sup>31</sup>) über den Nachweis von Beerenweinen in Rot- und Dessertweinen, der auf das Vorkommen von Zitronensäure in Beerenobst sich stützt. Auch dieser Autor arbeitet mit dem Pentabromacetonverfahren von Stahre, Kunz, von der Heide. In der gleichen Arbeit gibt er Zitronensäurebestimmungen in Traubenweinen bekannt, die O bis 0,36 g Zitronensäure im Liter ergaben. Zwei als «Dessertwein» bezeichnete

<sup>&</sup>lt;sup>29</sup>) 1. c.

<sup>30)</sup> Z. U. L. 58, 378, 1929.

<sup>&</sup>lt;sup>31</sup>) Z. U. L. **62**, 482, 1931.

Proben mit 5,64 bzw. 7,89 g Zitronensäure im Liter erwiesen sich bei der nähern Untersuchung als reine Weine aus Johannisbeeren.

1933 veröffentlichte W.  $Bartels^{32}$ ) eine neue Methode zur Bestimmung der Zitronensäure, die auf der Ueberführung der aus Zitronensäure erhaltenen Acetondicarbonsäure in Aceton nach K. J.  $Kogan^{33}$ ) beruht. Das Verfahren wurde von K. Täufel und F.  $Mayr^{34}$ ) verbessert.

W. Bartels fand nach dieser Methode in Einfuhrweinen 0 bis 0,58 g Zitronensäure im Liter.

K. Täufel und F. Mayr fanden nach der gleichen Methode in Uebereinstimmung mit den Befunden von W. Bartels in inländischen und ausländischen Weinen Zitronensäuregehalte zwischen den Grenzen von 0,13 bis 0,51 g im Liter.

1933 wurden auch in der Schweiz wieder Zitronensäurebestimmungen in Weinen, und zwar von Th. von Fellenberg<sup>35</sup>) durchgeführt. v. Fellenberg bezeichnet die Methode von Bartels als zu kompliziert und wandte nach eingehenden Versuchen ebenfalls das Stahresche Pentabromacetonverfahren an. In 4 Weissweinen aus der Pfalz erhielt er die folgenden Werte:

Nr.	Weinbezeichnung	Zitronensäure g i. L
1.	Edenkoben	0,33
2.	Ungstein	0,17
3.	Direnstein	0,07
4.	Bissersheim	0,38

In Schweizerweinen fand er folgende Werte (1. bis 10. Weine der Versuchsstation Lausanne, 11. bis 14. Weine der Versuchsstation Wädenswil):

Nr.	Weinbezeichnung	Zitronensäure g i. L
1.	Pully 1929, weiss	0,23
2.	Pully 1932 »	0,20
3.	Pully 1932 »	0,14
4.	Riesling-Silvaner, weiss	0,16
5.	Aigle 1932, weiss	0,19
6.	Seibel 1000, 1932, Schiller	0,04
7.	Rouge Pont-venant 1931	0,04
8.	Rouge Pont-venant 1932	0,04
9.	Rouge Mélange 1931	0,27
10.	Rouge Mélange XVI 1932	0,15
11.	Riesling-Silvaner 1932	0,15
12.	Sternenhalder 1932, weiss	0,20
13.	Clevner 1931	0,26
14.	Clevner 1931	0,44

Zu diesen Werten ist zu bemerken, dass von Fellenberg zur Umrechnung des gewogenen Pentabromacetons auf Zitronensäure (g i. L) den Faktor 0,52

<sup>&</sup>lt;sup>32</sup>) Z. U. L. **65**, 1, 1933.

<sup>33)</sup> Zeitschr. analyt. Chem. 80, 112, 1930.

<sup>34)</sup> do. 93, 1933.

<sup>35)</sup> Diese Zeitschr. 24, 142, 1933.

angibt, während zur Umrechnung von Pentabromaceton auf Zitronensäure, wasserfrei, der Faktor 0,424 und auf Zitronensäure + 1 aq. der Faktor 0,464 verwendet werden sollte. Die von v. Fellenberg gefundenen Zitronensäurewerte sind daher offenbar etwas zu hoch.

Ein neues Pentabromacetonverfahren zur Bestimmung der Zitronensäure im Wein teilten 1934 P. Berg und G. Schulze<sup>36</sup>) mit. Nach deren Versuche findet sich in deutschen Weinen Zitronensäure, wenn überhaupt vorhanden, nur in geringer Menge (bis etwa 0,2 g im Liter) vor. Diesen Befunden stehen die Beobachtungen derselben Autoren an nicht deutschen Weinen gegenüber, bei denen zwar neben zitronensäurefreien auch Weine mit nur geringem Gehalt an Zitronensäure angetroffen wurden, die aber doch so häufig grosse Mengen von Zitronensäure enthielten, dass unbedingt auf einen absichtlichen Zusatz geschlossen werden muss. An erster Stelle stehen hier weisse Bordeaux-Weine, bei denen Berg und Schulze über 2 g Zitronensäure im Liter, in einem Fall sogar 3,7 g im Liter feststellten. Bei diesen Weinen handelt es sich zweifellos um solche, die mit Zitronensäure versetzt worden sind!

#### Verfahren von O. Reichard.

Als weitere Arbeit auf diesem Gebiete ist diejenige von O. Reichard 37) über «Bestimmung der Zitronensäure als Pentabromaceton und ihre Anwendung auf Wein» zu erwähnen. O. Reichard unterzog die Bildung von Pentabromaceton aus Zitronensäure über Acetondicarbonsäure einer sehr eingehenden Untersuchung, und es gelang ihm, den Reaktionsverlauf dermassen zu leiten, dass für lebensmittelpolizeiliche Verhältnisse befriedigende Werte erhalten werden. Die von O. Reichard empfohlene Arbeitsweise zerfällt in eine Vorprüfung mit Mercurisulfatlösung, entsprechend der Denigès-Reaktion, und in eine Bestimmung der Zitronensäure als Pentabromaceton, entsprechend dem Stahre-, Kunz-, von-der-Heideschen Verfahren. Das Verfahren ist in der Arbeit von Reichard ausführlich beschrieben, sodass darauf verwiesen werden kann.

Zu seinem Verfahren veröffentlichte O. Reichard eine ganze Reihe von Beleganalysen, die für die Zuverlässigkeit der Methode sprechen. Es bietet durch Verbindung des Verfahrens von Denigès (Ausfällen der Zitronensäure als Quecksilbersalz der Acetondicarbonsäure) mit demjenigen von Stahre (Ausfällen der Zitronensäure als Pentabromaceton) den Vorteil der Bestimmung der Zitronensäure auf zwei getrennten Wegen, im ersten Fall halbquantitativ, im zweiten Fall quantitativ. Der quantitativen Methode kommt der Wert einer Vorprüfung zu, die bei negativem Ausfall mit Sicherheit auf Abwesenheit der Zitronensäure schliessen lässt, bei positivem Ausfall über, die Grössenordnung der vorhandenen Zitronensäure unterrichtet

<sup>&</sup>lt;sup>36</sup>) Z. U. L. **67**, 605, 1934.

<sup>&</sup>lt;sup>37</sup>) do. 68, 138, 1934.

und den Weg weist, ob das langwierige Pentabromacetonverfahren durchzuführen ist.

Das Verfahren wurde im Chemischen Laboratorium der Stadt Zürich überprüft und als zuverlässig befunden. Die erhaltenen Werte dürften bisweilen eher etwas zu niedrig ausfallen, jedoch kommt den Unterschieden lebensmittelpolizeilich keine Bedeutung zu. An Stelle der von O. Reichard angegebenen 40 cm³ Kaliumpermanganatlösung arbeiten wir in der Regel nur mit 25 cm³\*).

## Analysen.

Im Laufe eines Jahres wurden im Chemischen Laboratorium der Stadt Zürich eine ganze Reihe von im freien Handel vorgefundenen Weinen auf Zitronensäure untersucht. Die Resultate sind nachstehend zusammengestellt:

17 7	, .
Zol	lweine.

		Zollwe	ine.	
		Zitronensäure krist. $\rm g/L$		Zitronensäure krist. g/L
Rotwein, franz		. 0,18	Vino rosso Chianti	. Spuren
Rotwein, franz		. 0,23	Vino rosso Chianti	. Spuren
Rotwein, ital			Vino rosso Chianti	. Spuren
Rotwein, ital			Naturwein, weiss, ital	. Spuren
Naturwein, rot, ital		ca. 0,2	Naturwein, rot, ungar	. Spuren
Naturwein, rot. ital		Spuren	Naturwein. rot. ungar	. ca. 0,4
	In	ıländische W	'eine, weiss.	
Lattenberger		. 0,20	Neuenburger	. ca. 0,2
Neuenburger		. 0,11	Neuenburger	0,2-0,3
Neuenburger		ca. 0,4	Neuenburger	. Spuren
Neuenburger		ca. 0,4	Etoile d'or	. ca. 0,2

\*) Inzwischen erschien die Dissertation von *H. Sommer*, Beiträge zur Analyse der Zitronensäure, Dresden 1935, die u. a. auch die Ueberprüfung der Methode von Reichard zum Gegenstand machte. Sommer erhielt in reinen Zitronensäurelösungen einwandfreie, bei den zwei aufgeführten Weinen jedoch zu niedrige Werte (durchschnittlich 11%). Wenn das Pentabromaceton statt durch Wägung jodometrisch bestimmt wurde, erhielt er auch bei Wein einen guten Mittelwert. Die Fehldifferenz von 11% steht mit den mehr als 50 Beleganalysen von Reichard nicht im Einklang. In einer ersten Kontrollreihe mit Weinen erhielten wir um 5% zu niedrige Werte. In einer zweiten Reihe fanden wir folgende Zitronensäuremengen (Zitronensäure kristallisiert g/L):

	Weisswein	Rotwein
ber.:	0,57	0,57
gef.:	0,52	0,56
ber.:	1,07	1,07
gef.:	0,97	0,95
ber.:	1,57	1,58
gef.:	1,36	1,40
ber.:	3,07	3,07
oef.:	2.45	2.67

Da nach der Vorschrift von Reichard nicht mehr als 0,1 g Zitronensäure in Arbeit genommen werden darf, müssen bei Weinen mit mehr als 0,1 g Zitronensäure im Liter statt der 100 cm³ entsprechend kleinere Mengen verarbeitet werden, wodurch mit steigendem Zitronensäuregehalt das Endresultat infolge der Multiplikation der gefundenen Mengen Pentabromaceton mit grossen Faktoren ungünstiger wird. Beim kritischen Gehalt von 0,5 g/L würde selbst ein Fehler von 11 % (nach Sommer) 0,055 g/L pro Liter entsprechen, was aber lebensmittelpolizeilich nicht in Betracht fällt.

Twanner	Fendant Spuren
Fendant	Fendant
Fendant 0	Fendant 0,13
Fendant	Waadtländer ca. 0,1
Schil	ler
Buchser	Buchser Spuren
$Inl\"{a}ndische$	Weine, rot.
Hallauer Beerli 0,28	Malanser 0,15
Hallauer Spuren	Balgacher Spuren
Hallauer	Wollishofer, 1934 0
Hallauer Spuren	Clevner 0,17
Weininger Spuren	Dôle de Sion 0,10
Neftenbacher Spuren	Dôle de Sion Spuren
Neftenbacher ca. 0,2	Dôle de Sion Spuren
Flaacher Spuren	Rotwein
Freiensteiner Spuren	Rotwein
Bernecker Süssdruck Spuren	Rotwein Spuren
Maienfelder Beerli Spuren	Tischwein Spuren
Fläscher	Tischwein Spuren
$Ausl\"{a}ndische$	Weine, weiss
Liebfrauenmilch 0,23	Weisswein, ital ca. 0,1
Markgräfler Edelwein Spuren	Weisswein, ital ca. 0,1
Tigermilch ca. 0,2	Katalogner 0,29
Asti moscato 0	Villafranca 0
Asti moscato ca. 0,4	Villafranca ca. 0,1
Vino bianco dolce unter 0,2	
$Ausl\"{a}ndische$	Weine, rot.
Montagner, 1933 0,30	Vino Toscano ca. 0,1
Montagner Spuren	Vino Toscano ca. 0,1
Montagner 0,28	Chianti Ruffino 0,14
Montagner Spuren	Chianti Ruffino 0,22
Montagner Spuren	Chianti Spuren
Montagner Spuren	Chianti Spuren
Montagner ca. 0,1	Chianti del Paradiso Spuren
Montagner ca. 0,1	Chianti Spuren
Rosé 0,21	Chianti Ruffino 0,17
Chile 0,12	Chianti Spuren
Chile 0	Chianti Spuren
Freisa 0	Chianti Spuren
Nebiolo 0	Chianti ca. 0,2
Wein, ital ca. 0,2	Chianti
Wein, ital ca. 0,2	Chianti
Wein aus Fiume Spuren	Chianti
Wein aus Fiume Spuren	Chianti ca. 0,1
Frascati Spuren	Chianti 0
Frascati Spuren	Chianti unter 0,1
Lambrusco 0,33	Chianti ca. 0,2
Lambrusco 0,26	Chianti
Vino filtrato dolce ca. 0,1	Chianti ca. 0,1
Toscaner, 1934 0,11	Chianti

Chianti	 . ca.	0,2	Kalterersee Spuren
Chianti	 unter	0,1	Kalterersee Spuren
Chianti	 . Sp	ouren	Kalterer Spuren
		ouren	Kalterer Spuren
	 -	0,1	Tiroler 0,16
Chianti	 . ca.	0,2	Tiroler 0,12
Veltliner	 . Sp	ouren	Tiroler Spuren
Veltliner	 	0,10	Laitacher, 1934 0
Veltliner, 1930		uren	St. Magdalener, 1934 Spuren
Veltliner		ouren	St. Magdalener Spuren
Veltliner Sassella		uren	St. Magdalener 0,1
	~	0,11	St. Magdalener Spuren
Barbera		0,37	St. Magdalener 0,1
Barbera			St. Magdalener Spuren
Barbera		0,1	Lagrein Kretzer, 1934 0,10
Barbera		,	Lagrein Spuren
Barbera		0,11	Lagrein Spuren
Grignolino		0,16	Montagner, span Spuren
Rosé, ital		0,17	Montagner, span 0,27
Naturwein, ital.		0,04	Montagner, span 0,02
Naturwein, ital.		0,05	Montagner, span Spuren
Naturwein, ital.		0,09	Montagner, span ca. 0,1
Naturwein, ital.			Montagner, span ca. 0,1
Neumarkt Bozen		0,4	Montagner, span ca. 0,2
Marzemino		,	Monovar Alicante 0,20
		,	Rosé, span., 1933 0,29
Kalterer, 1934.			Coupierwein, span Spuren
Kalterer, Seewein			Rosé Pedresa 0,23
Kalterer, Seewein			Rosé Castilla, 1933 0
Kalterer, Seewein			Rosé San Severo 0.20
Kalterer, Seewein			Cabarnet, St. Anna, Auslese, 1934 0,38
Kalterer			Rosé, ungar 0,14
Kalterer, Seewein		0,15	Ungarwein 0,16
Kalterersee			Burgunder

Ein spanischer Rotwein (Zollwein) enthielt 0,42, ein Reggiano 0,43, ein Barbera 0,48, ein Rosé Conde 1933 (span.) 0,55 und ein Genfer-Wein 0,45 g Zitronensäure im Liter. Bei zwei Chiantiweinen wurden ca. 0,6 g Zitronensäure im Liter gefunden.

Die in der vorliegenden Arbeit wiedergegebene Zusammenstellung von Zitronensäurebestimmungen in Weinen, die über eine Zeitspanne von rund 50 Jahren sich erstrecken, ergibt einwandfrei, dass Zitronensäure als normaler Weinbestandteil vorkommen kann\*). Die Menge tritt im Vergleich zur Gesamtsäure weit zurück. Wovon sie abhängt, ist, wie unten noch gezeigt werden wird, vorerst nicht abgeklärt. Ueber die beobachteten Höchstwerte gibt die Tabelle Aufschluss, in der Werte von verdächtigen Weinen und von solchen, die einen Zitronensäurezusatz sicher erfahren hatten, so-

<sup>\*)</sup> Diese Ansicht wird neuerdings auch von J. Flamand, Biochemie Oenologique, Annales de la Société des Brasseurs pour l'Enseignement Professionnel, Okt.-Dez. 1935, vertreten.

wie Weine alter Jahrgänge und von edelfaulen Trauben teils nicht berücksichtigt, teils in Klammern gesetzt sind.

	Zitronensäure g i. L		Zitronensäure g i. L
Borgmann	0,03	Reichard	0,42
Astruc	0,5	Heiduschka und Pyriki .	0,27
Blarez, Denigès, Gayon .	0,5  (0,65)	Wilhelm	0,36
Kunz	0,08	Bartels	$0,40 \ (0,58)$
Schaffer und Gury	0,17	Täufel und Mayr	0,51
Kreis	0,50	von Fellenberg	0,50
Muttelet	$0,28 \ (0,64)$	Berger und Schulze	0,20
Galanos		Mohler	0,40*)
von der Heide	0,16		

Aus dieser Zusammenstellung ist zu ersehen, dass Weine mit über 0,5 g/L auf Zitronensäurezusatz verdächtig sind. Umgekehrt ist aber der Schluss, dass bei einem Zitronensäuregehalt von unter 0,5 g/L kein Zusatz stattgefunden habe, nicht zulässig. Es gibt zitronensäurefreie und zitronensäurearme Weine, ferner kann der niedrige Zitronensäuregehalt auf Verschneiden des Weines oder auf Abbau der Zitronensäure durch Mikroorganismen zurückzuführen sein. Die Zitronensäure wird nicht nur in den Pilzkulturen, in denen sie entsteht, sondern auch durch eine Reihe anderer Organismen abgebaut. Schliesslich ist an das Ausfällen der Zitronensäure als Calciumcitrat durch Umsetzung mit natürlichen oder zugesetzten Calciumverbindungen zu denken. In den Weinen aus Lugano konnte im Sediment vielfach Calciumcitrat nachgewiesen werden.

#### Biochemie der Zitronensäure.

Biochemisch entsteht Zitronensäure durch die Lebenstätigkeit verschiedener Mikroorganismen (Aspergillaceen, Mucoraceen, Citromyces) im besondern aus Kohlenhydraten (Saccharose, Mannose, Galactose, Fructose, Glucose, Arabinose, Xylose, Glycerose usw.), aus Zuckeralkoholen, aus Essigsäure, Gluconsäure, Dicarbonsäuren (Zuckersäuren), Oxalessigsäure, aus Alkoholen usw. Ebenso vielgestaltig wie die biochemischen Bildungsmöglichkeiten sind die Anschauungen über den Chemismus der Zitronensäureentstehung. Die Schwierigkeit ergibt sich schon aus dem Vergleich der verzweigten C-Ketten der Zitronensäure mit beispielsweise den geraden Ketten der Hexosen. Immerhin stehen sich heute vorwiegend zwei Anschauungen gegenüber. Die erste nimmt Gluconsäure als Zwischenprodukt an, während der zweiten eine dem Haupttypus des Zuckerzerfalls analoge Zuckerspaltung über die C3-Stufe, Alkohol und Essigsäure zugrunde gelegt wird. Nach der ersten Hypothese müsste Spaltung einer C<sub>6</sub>-Kette in eine C2- und eine C4-Kette mit Neuverknüpfung dieser beiden erfolgen. Sichere experimentelle Stützen für diese Annahme fehlen.

<sup>\*)</sup> In den Weinen aus der Kunstweinaffäre Zürich-Lugano wurden bis zu 3,2 g Zitronensäure im Liter festgestellt.

- K. Bernhauer 38) hält die primäre Bildung von C<sub>3</sub>-Ketten als wahrscheinlicher. Ob dabei die erste Phase des Zuckerabbaus im Prinzip gleich ist, wie bei der Hefe, bleibt noch umstritten.
- $J.\ Flamand^{39}$ ) hält auf Grund der Tatsache, dass Aspergillus niger unter bestimmten Bedingungen fähig ist, aus der Glucose der Traube Zitronensäure zu bilden, mit  $M.\ Schoen^{40}$ ) eine dem Zuckerabbau durch Hefe ähnliche Spaltung des Zuckers durch Schimmelpilze, wenigstens bis zur Aldehydstufe, entsprechend dem Schema  $C_6$   $H_{12}O_6 \rightarrow 2$   $CH_3$  CHO + 2  $H_2 + 2$   $CO_2$  als im Bereich der Möglichkeit stehend. Der Wasserstoff würde, statt den Aldehyd zu Alkohol zu reduzieren, zu Wasser oxydiert. Durch Oxydation des Aldehyds entständen nacheinander Glykolsäure, Oxalsäure und schliesslich Kohlensäure und Wasser, und man hätte zusammenfassend die klassische Formel des Zuckerabbaus.

Glykolsäure wurde bis jetzt in den Zwischenprodukten der Zuckeroxydation nicht gefunden, sie würde aber die Bildung der Zitronensäure
durch Umsetzung von drei Molekülen Glykolsäure unter Wasserabspaltung
leicht erklären. Das Schema von Schoen-Flamand berücksichtigt jedoch die
Phosphorylierung nicht und bleibt auch ohnehin wie die übrigen Auffassungen über die Zitronensäureentstehung mehr oder weniger hypothetisch. Der
Chemismus der Zitronensäurebildung kann daher heute nicht als restlos
gelöst betrachtet werden.

Angesichts dieser bei der Zitronensäurebildung auftretenden komplizierten Verhältnisse können die verschiedenen Zitronensäurebefunde der einzelnen Autoren nicht überraschen, besonders wenn auch noch die mannigfaltigen biochemischen Abbaumöglichkeiten der Zitronensäure, auf die hier nicht näher eingetreten werden kann, in Betracht gezogen werden müssen.

Zitronensäure ist in einigen Ländern zur Kellerbehandlung des Weines zulässig. Gestattet sind in Frankreich, Rumänien und Jugoslawien 50 g, in Italien und Spanien 100 g je hl. In Griechenland darf diese Säure ohne Einschränkung verwendet werden, während sie in Deutschland, Oesterreich und Ungarn zur Kellerbehandlung des Weines verboten ist\*). Nach der schweizerischen Lebensmittelverordnung ist die Verwendung von höchstens 50 g reiner kristallisierter Zitronensäure je hl ausnahmsweise, und zwar ausschliesslich für die Behandlung von Weinen, die vom weissen Bruch oder ähnlichen Krankheiten befallen sind, gestattet\*\*).

Die Zitronensäure soll eine günstige Wirkung auf die Haltbarkeit des Weines ausüben und im besondern das im Wein vorhandene Eisen in Lösung

<sup>38)</sup> Die oxydativen Gärungen, Springer 1932.

<sup>&</sup>lt;sup>39</sup>) 1. c.

<sup>&</sup>lt;sup>40</sup>) M. H. van Laer, La Chimie des Fermentations, Masson 1935.

<sup>\*)</sup> Nach P. Berg und G. Schulze, Z. U. L. 67, 605, 1934.

<sup>\*\*)</sup> Nach dem Handelsvertrag zwischen der Schweiz und Italien ist im besondern die Einfuhr von mit organischen Säuren versetzten Weinen verboten.

halten. Vielfach wird der Zitronensäure eine konservierende Wirkung zugesprochen. Die verhältnismässig hohe Dissoziationskonstante kann den Farbstoff des Weines feuriger erscheinen lassen, was besonders bei südländischen Weinen bevorzugt wird.

### Zusammenfassung.

- 1. An Hand einer Literaturübersicht und auf Grund eigener Versuche wird gezeigt, dass Zitronensäure als normaler Weinbestandteil vorkommen kann.
- 2. Weine mit über 0,5 g Zitronensäure im Liter sind auf Zitronensäurezusatz verdächtig. Mengen unter 0,5 g schliessen jedoch einen Zitronensäurezusatz nicht aus.
- 3. Es wurden die biologischen Entstehungs- und Abbaumöglichkeiten der Zitronensäure kurz besprochen und auf die Weingesetzgebungen der verschiedenen Länder bezüglich der Verwendung der Zitronensäure als Kellerbehandlungsmittel hingewiesen.

Die Ueberprüfung der Reichhard'schen Methode erfolgte gemeinsam mit Herrn Dr. E. Helberg, der auch einen Teil der Weinanalysen ausführte. Die übrigen Weine wurden von den Herren E. Ertel und Dr. J. Hartnagel, sowie von Fräulein H. Volkart und Fräulein M. Günthart analysiert.

# Konstitutionelle und analytische Eigenschaften des Kirschwasserbuketts.

Von Dr. H. MOHLER und Dr. W. HÄMMERLE.

(Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Stadt Zürich.)

In Fortsetzung unserer Untersuchungen über Kirschwasser¹) konnten wir die frühere Beobachtung einer charakteristischen Verseifungszahl des das Bukett aufweisenden Anteils bestätigen. Der Ausarbeitung einer darauf sich gründenden Konventionsmethode stand die Schwierigkeit der quantitativen Erfassung des Buketts und dessen Abtrennung von Begleitstoffen entgegen. Nach zahlreichen und langwierigen Versuchen war es schliesslich möglich, ein vorerst noch kompliziertes Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Buketts auf Grund der Verseifungszahl zu erhalten. Wir suchten jedoch nach einer Vereinfachung und setzten deshalb die Versuche zur weitern Konstitutionsermittlung des Buketts fort. Dabei wurde festgestellt, dass ein Bukettanteil Jod und Brom verbraucht und bei gewöhnlicher Temperatur mit Platinoxyd als Katalysator sich leicht hydrieren lässt. Aus dem Verseifungsrückstand dieses Bukettanteils fassten wir einen nicht

<sup>1)</sup> H. Mohler, Spektrophotometrische Untersuchungen über Kirschwasser. Diese Zeitschrift 25, 8 (1934). H. Mohler, Ueber Kirschwasser, Mitteilung I, Z. U. L. 68, 241 (1934). H. Mohler und F. Almasy, Ueber Kirschwasser, Mitteilung II, Z. U. L. 68, 500 (1934). H. Mohler und W. Hämmerle, Ueber die Bukettstoffe des Kirschwassers. Diese Zeitschr. 26, 1 (1935). H. Mohler und W. Hämmerle, Ueber Kirschwasser, Mitteilung III, Z. U. L. 70, 329 (1935).